

- [1] R. Gleiter, G. Krennrich, M. Langer, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1019; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 999.
- [2] C. J. Brown, R. Sadanaga, *Acta Crystallogr.* 18 (1965) 158; E. J. Gabe, Y. Le Page, F. L. Lee, L. R. C. Barclay, *Acta Crystallogr. Sect. B* 37 (1981) 197; K. Eriks, T. D. Hayden, S. Hsi Yang, I. Y. Chan, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3940.
- [3] M. B. Rubin, *Chem. Rev.* 75 (1975) 177.
- [4] R. L. Beddoe, J. R. Cannon, M. Heller, O. S. Mills, V. A. Patrick, M. B. Rubin, A. H. White, *Aust. J. Chem.* 35 (1982) 543; M. Kaftory, M. B. Rubin, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1983, 149.
- [5] a) U. Burkert, N. L. Allinger: *Molecular Mechanics* (ACS Monogr. 177 (1982)); b) MMX: Übereinstimmend mit den Routinen MM2 + MMPI [5a], geschrieben von J. J. Gajewski, K. E. Gilbert, Serena Software, Bloomington, IN, USA.
- [6] R. Isaksson, T. Liljefors, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1983, 1351.
- [7] J. Krone, W. Strack, *Angew. Chem.* 84 (1972) 210; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 220; S. Wolfe, J. E. Berry, M. R. Peterson, *Can. J. Chem.* 54 (1976) 210.
- [8] E. Litterst, *Dissertation*, Universität Heidelberg 1990.
- [9] W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople: *Ab initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York 1986.
- [10] 1: $a = 6.347(1)$, $b = 10.175(3)$, $c = 11.686(2)$ Å, $\alpha = 111.41(1)$, $\beta = 93.90(1)$, $\gamma = 95.46(2)$, $V = 695.1(5)$ Å³, $Z = 2$, Raumgruppe $P\bar{1}$, Kristallgröße 0.5 × 0.35 × 0.4 mm³, unabhängige Reflexe: 3337; beobachtet 2072 ($I \geq 2.5\sigma(I)$, $R|R_w = 0.038|0.049$ ($w = 1/\sigma(F_0)^2 = (4F_0^2)/\sigma(F_0^2)$). - 2: $a = 19.187(5)$, $b = 8.880(2)$, $c = 18.582$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 117.06(3)$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 2819.4(3)$ Å³, $Z = 8$, Raumgruppe $C2/c$, Kristallgröße 0.5 × 0.45 × 0.3 mm³, unabhängige Reflexe: 3373; beobachtet 1325 ($I \geq 2.50(I)$, $R|R_w = 0.038|0.042$ ($w = 1/\sigma(F_0^2) = (4F_0^2)/\sigma(F_0^2)$). - Die Daten wurden auf einem automatischen Diffraktometer (CAD4, Enraf Nonius, Mo_{Kα}-Strahlung, Graphit-Monochromator, ω -2 θ -Scan) gesammelt. Die Strukturen wurden durch Direkte Methoden gelöst und im Vollmatrixverfahren verfeinert (anisotrope thermische Parameter für C und O, Positionen der H-Atome lokalisiert nach der Differenz-Fourier-Analyse und isotrop verfeinert). Eine endgültige Differenz-Fourier-Darstellung zeigte keine Signale größer als 0.17 e/Å³(1) und 0.19 e/Å³ (2). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54658, der Autoren und des Zeitschriftenzitals angefordert werden.
- [11] M. Langer, *Dissertation*, Universität Heidelberg 1987.

Hoch- und perchlorierte meso-Tetraphenylporphyrine **

Von Tilak Wijesekera, Akiteru Matsumoto, David Dolphin,* und Doris Lexa

meso-Tetraphenylporphyrine (TPPs) werden häufig zur Untersuchung der Chemie von Metalloporphyrinen verwendet, da sie gewöhnlich gut zugänglich sind. Da ihre Phenyl- und Porphyrinringe jedoch sterisch erzwungen senkrecht zueinander angeordnet sind, können die elektronischen Effekte substituierter Phenylringe nur induktiv auf den Porphyrinring übertragen werden. Die Redoxpotentiale für die Ein-elektronenreduktion des Porphyrinrings verschiedener phenylsubstituierter TPPs variieren daher nur um 130 mV^[1]. Dieser schwache Effekt auf den Makrocyclus verringert sich sogar bei Koordinierung an ein Metall. Trägt jedoch der Porphyrinring elektronenziehende Gruppen, können diese einen deutlicheren Effekt auf die Redoxchemie ausüben. Tatsächlich verschieben sich für β-Tetracyano-*meso*-tetraph-

[*] Prof. Dr. D. Dolphin, Dr. T. Wijesekera, Dr. A. Matsumoto
Department of Chemistry, University of British Columbia
2036 Main Mall, Vancouver, B.C., Canada V6T 1Y6

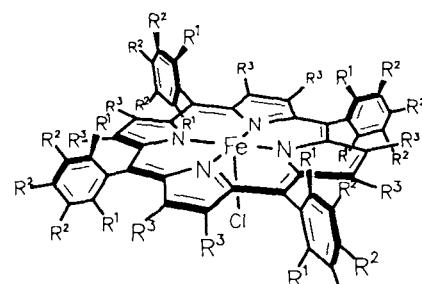
Dr. D. Lexa
Laboratoire d'Electrochimie, Université de Paris 7
2, Place Jussieu, F-75230 Paris 05 (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom kanadischen Natural Sciences and Engineering Research Council, dem National Institute of Health (DK 17989) der Vereinigten Staaten und dem französischen C.N.R.S. gefördert.

nylporphyrin^[2] und *meso*-Tetranitro-β-octaethylporphyrin^[3] die anodischen Potentiale um beinahe 1 V. Um die Verwendungsmöglichkeiten der Tetraphenylporphyrine zu erweitern, haben wir diese β-chloriert und berichten über Synthese und Elektrochemie der Eisenkomplexe von TPP sowie einiger phenylchlorierter Derivate.

Während man *meso*-Tetraphenylporphyrine mit *N*-Bromsuccinimid β-polybromieren kann^[4, 5], liefern analoge Chlorierungen mit *N*-Chlorsuccinimid hauptsächlich monosubstituiertes Produkt^[6]. Unsere Versuche, *meso*-Tetra(2,6-dichlorphenyl)porphyrin Cl₈TPPH₂ oder dessen Zn- oder Fe^{III}-Komplexe mit einem Überschuß *N*-Chlorsuccinimid zu polychlorieren, schlugen fehl; auch nach 5 h bei 140 °C wurde die Ausgangsverbindung zurückgewonnen. Die Perchloration des Porphyrinrings im Fe^{III}-Komplex 3 gelang jedoch leicht mit Chlorgas in *o*-Dichlorbenzol in Gegenwart von wasserfreiem FeCl₃. Nach fünfminütigem langsamem Durchleiten von Chlorgas wurde das Reaktionsgemisch bei 140 °C gehalten und der Reaktionsverlauf UV-spektroskopisch verfolgt (Soret-Verschiebung von 420 nach 442 nm in ca. 30 min). Als Produkt erhielt man nach Chromatographie und Umkristallisation Verbindung 4^[8] (85% Ausbeute).

meso-Tetra(pentachlorphenyl)porphinatoeisen(III)-chlorid^[7] 5 wurde unter den oben beschriebenen Bedingungen mit 70% Ausbeute in die entsprechende perchlorierte Verbindung 6 übergeführt. Versuche, das unsubstituierte Hämin 1 mit Cl₂/FeCl₃ zu chlorieren, führten jedoch zur Zerstörung des Makrocyclus. Auch bei Verwendung von *N*-Chlorsuc-



- 1: $R^1 = R^2 = R^3 = H$
2: $R^1 = R^2 = H_2$, $R^3 = Cl$
3: $R^1 = Cl$, $R^2 = R^3 = H$
4: $R^1 = R^3 = Cl$, $R^2 = H$
5: $R^1 = R^2 = Cl$, $R^3 = H$
6: $R^1 = R^2 = R^3 = Cl$

cinimid als Chlorierungsmittel konnten sowohl das Hämin als auch die freie Porphyrinbase TPPH₂ nur partiell chloriert werden, bevor sie sich zersetzen. Andererseits reagierte der Ni^{II}-Komplex TPPNi mit 10–12 Äquivalenten *N*-Chlorsuccinimid in *o*-Dichlorbenzol bei 140 °C zu *meso*-Tetraphenyl-β-octachlorporphinatnickel(II) β-Cl₈TPPNi (75% Ausbeute). Dekomplexierung mit konzentrierter H₂SO₄ lieferte die freie Porphyrinbase β-Cl₈TPPH₂, die in 85% Ausbeute nach einem Standardverfahren mit FeCl₂/DMF^[9] in das entsprechende Hämin 2 übergeführt wurde. Versuche, Zn- oder CuTPP zu chlorieren, ergaben unter anderem Ringöffnungsprodukte, die darauf hinweisen, daß das zentral koordinierte Metallatom die peripherie elektrophile Substitution beeinflußt^[10].

Für die Porphyrinchlooreisen(III)-Komplexe wurden drei Reduktionsstufen und zwei Oxidationsstufen beobachtet. Um den Einfluß des Gegenions auf das Redoxpotential^[11] zu ermitteln, wurde $E_{1/2}$ auch in Gegenwart von AgClO₄ bestimmt (Cl[⊖] wurde als AgCl ausgefällt). Der elektronenziehende Chlorsubstituent bewirkte allgemein anodische Potentialverschiebungen, jedoch war dieser Effekt bei

Tabelle 1. Zusammenstellung der Halbstufenpotentiale [V] (vs. SCE) von (Porph)FeCl in PhCN (0.1 M TBAF₆) bei 21 °C. Alle Potentiale wurden gegen eine Ag/AgNO₃(10⁻² M)-Elektrode gemessen.

Verbindung	Ligand	<i>c</i> [M]	Reduktion				Oxidation	
			[Fe-TPP] ⁰ /[Fe-TPP]	[Fe-TPP] ⁰ /[Fe-TPP] ⁰	[Fe-TPP] ⁰ /[Fe-TPP] ²⁺	[Fe-TPP] ⁰ /[Fe-TPP] ²⁺	[Fe-TPP] ²⁺ /[Fe-TPP] ²⁺	[Fe-TPP] ²⁺ /[Fe-TPP] ³⁺
TPPFeCl 1	Cl ⁰	5.0 × 10 ⁻⁴	-0.37	-1.13	-1.76	1.11	1.47	
	+ Ag ⁰		-0.028 [a]	-1.12	-1.79	[b]	[b]	
β-Cl ₈ TPPFeCl 2	Cl ⁰	6.3 × 10 ⁻⁴	0.044	[c]	-1.26	1.22	1.58	
	+ Ag ⁰		[b]	-0.67	-1.27	[b]	[b]	
Cl ₈ TPPFeCl 3	Cl ⁰	5.7 × 10 ⁻⁴	[c]	-1.05	-1.77	1.33	1.63	
	+ Ag ⁰		0 [a]	-1.04	-1.77	[b]	[b]	
	+ Cl ⁰	6.5 × 10 ⁻²	-0.34	-1.04	-1.77	Wand Cl ⁰ /Cl		
β-Cl ₈ Cl ₈ TPPFeCl 4	Cl ⁰	5.25 × 10 ⁻⁴	0.10	[c]	-1.31	0.8	1.53	
	+ Ag ⁰		[b]	-0.57	-1.30	[b]	[b]	
Cl ₂₀ TPPFeCl 5	Cl ⁰	1.0 × 10 ⁻⁵	[c]	-0.82	[d]	1.43	1.68	
β-Cl ₈ Cl ₂₀ TPPFeCl 6	Cl ⁰	1.0 × 10 ⁻⁵	0.27	[c]	-1.00	1.78	[d]	

[a] Quasi-irreversible Stufe, sehr nahe bei der Reduktion von Ag⁰. [b] Aufgrund der verwendeten hohen AgNO₃-Konzentration verdeckt die große Ag⁰/Ag-Stufe diejenige des Metalloporphyrins. [c] Irreversible Stufe. [d] Undefinierte Peaks.

Substitution des Pyrrolringes ausgeprägter (Tabelle 1). Für die erste Reduktionsstufe von **3** (durch Zufügen von Cl⁰ erhaltene, reversible Stufe) war die positive Verschiebung von $E_{1/2}$, verglichen mit der von **1**, marginal, während für **2** die entsprechende Veränderung 0.41 V betrug. Eine Verschiebung ähnlicher Größenordnung ergab sich auch beim Vergleich von **3** mit **4**; die größte Abweichung gegenüber **1** zeigte mit 0.64 V die perchlorierte Verbindung **6**.

Die zweite Reduktionsstufe der Fe^{III}-Komplexe **2**, **4** und **6** der β-octachlorierten Porphyrine verlief nur dann reversibel, wenn das Gegenion mit AgClO₄ entfernt wurde. Die auf die β-Octachlorierung zurückzuführenden Verschiebungen von $E_{1/2}$ (0.45 V für E_{2-1} und 0.47 V für E_{4-3}) gleichen denjenigen für das entsprechende Redoxpaar des Tetracyanodervats β-(CN)₄TPPFe^[12] ($\Delta E = 0.51$ V), sind jedoch

dische Verschiebung lag wieder in der Größenordnung von 0.5 V.

Analysen der Strom-Spannungs-Kurven und Halbstufenpotentiale^[11] wie auch die Spektroelektrochemie^[14] haben gezeigt, daß eisenhaltige TPPs mit Anionen komplexieren können. Die hier beschriebenen sehr elektronenarmen Systeme wurden spektroelektrochemisch untersucht. Die schwache Bindung von Cl⁰ an Cl₈TPPFe^{II} verglichen mit der an unsubstituiertes TPPFe^{II} (K_A ; Tabelle 2) könnte auf sterische Effekte durch die sperrigen *ortho*-Chlorsubstituenten zurückzuführen sein. Andererseits zeigen die β-chlorierten Porphyrine hohe Stabilitätskonstanten, was den Schluß nahelegt, daß die Elektronegativität der β-Substituenten gegenüber den sterischen Effekten der Phenylsubstitution bei weitem überwiegt.

Vorläufige Studien ergaben, daß diese hochelektronegativ substituierten Hämine stabile und wirksame Katalysatoren mit ähnlicher Funktion wie Cytochrom P450 für biomimetische Reaktionen sind.

Tabelle 2. Physikalische Daten der Eisenkomplexe in PhCN.

Verbindung	$K_A(M^{-1})$ [15]	Soret-Banden, λ_{max} [nm] ($\epsilon \times 10^{-3}$)	Banden im Sichtbaren, λ_{max} [nm] ($\epsilon \times 10^{-3}$)
TPPFe ^{II} Cl	1.8 × 10 ² [16]	444(1.7)	530(3.2), 571(7.5), 612(6.5)
TPPFe ^{III} Cl		419(0.99)	510(12), 573(0.37), 656(0.28), 692(3.2)
Cl ₈ TPPFe ^{II} PF ₆ [a]		412(sh), 431(2.7)	534(19.5), 568(sh)
Cl ₈ TPPFe ^{II} Cl	4.0	424(sh), 446(2.6)	528(sh), 570(17.6)
β-Cl ₈ Cl ₈ TPPFe ^{II} PF ₆ [a]		452(1.3)	554(14), 586(9.0), 650(sh)
β-Cl ₈ Cl ₈ TPPFe ^{II} Cl	~10 ⁵ [b]	374(0.3), 414(0.36), 472(0.98)	550(5.6), 592(12.3), 634(3.4)
β-Cl ₈ Cl ₈ TPPFe ^{III} Cl		398(0.65), 448(0.79)	556(sh), 710(3.0)
β-Cl ₈ TPPFe ^{II} PF ₆ [a]		449(1.6)	
β-Cl ₈ TPPFe ^{II} Cl	> 10 ⁶ [c]	468(1.6)	590
β-Cl ₈ TPPFe ^{III} Cl		408(0.74), 450(0.91)	528(sh), 564(sh), 778(3.8)
β-Cl ₈ Cl ₂₀ TPPFe ^{III} Cl		402(0.65), 448(0.83)	554(sh), 680(3.9)

[a] Die Fe^{II}PF₆⁰-Spezies wurde in Gegenwart von TBAPF₆ (0.1 M) gemessen. [b] Bestimmung nach der Verdünnungsmethode. [c] Eine genaue Bestimmung war aufgrund der Konkurrenz mit OH⁰ bei niedriger Konzentration nicht möglich.

signifikant höher als der für das β-Tetrabromanologon β-Br₄TPPFe^[13] ($\Delta E = 0.174$ V) angegebene Wert. Die Addition von Ag⁰ bei der dritten Reduktionsstufe bewirkte keine Änderung der $E_{1/2}$ -Werte (Tabelle 1). Dies läßt darauf schließen, daß [Fe-TPP]⁰ in keinem Fall durch axiales Cl⁰ komplexiert wird. Die durch β-Octachlorierung verursachte an-

Eingegangen am 12. März 1990 [Z 3848]

- [1] P. Worthington, P. Hambright, R. F. X. Williams, J. Reid, C. Burnham, A. Shamim, J. Turay, D. M. Bell, R. Kirkland, R. G. Little, N. Datta-Gupta, U. Eisner, *J. Inorg. Biochem.* 12 (1980) 281.
- [2] A. Giraudieu, H. J. Callot, M. Gross, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 201.
- [3] L.-C. Gong, D. Dolphin, *Can. J. Chem.* 63 (1985) 401.
- [4] H. J. Callot, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1974, 1492.
- [5] T. G. Traylor, S. Tsuchiya, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 1338.
- [6] A. Giraudieu, H. J. Callot, J. Jordan, I. Ezhar, M. Gross, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3857.
- [7] P. S. Traylor, D. Dolphin, T. G. Traylor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 279.
- [8] Alle polychlorierten Hämine lieferten zufriedenstellende Elementaranalysen für C, H, N und Cl sowie Molekülpeaks im Massenspektrum, die mit den berechneten Werten in Einklang sind.
- [9] A. D. Adler, F. R. Longo, F. Kampos, J. Kim, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32 (1970) 2443.
- [10] M. M. Catalano, M. J. Crossley, M. M. Harding, L. G. King, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1535.
- [11] L. A. Bottomley, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 1348.
- [12] K. M. Kadish, B. Boisselier-Cocilios, B. Simonet, D. Chang, H. Ledon, P. Cocilios, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 2148.
- [13] R. J. Donohoe, M. Atamian, D. F. Bocian, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 5593.
- [14] K. M. Kadish, R. K. Rhodes, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 1090.
- [15] $K_A = \frac{[TPPFe^{II}Cl]}{[TPPFe^{II}]^2[Cl^0]}$ für TPPFe^{II} + Cl⁰ ⇌ TPPFe^{II}Cl
- [16] C. Gueutin, D. Lexa, M. Momenteau, J.-M. Saveant, F. Xu, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 4294.